

МЕЗИНА ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ
ИЗ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Специальность 05.21.03 – Технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург - 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Полищук Борис Овсеевич

Официальные оппоненты: **Бурындин Виктор Гаврилович**
доктор технических наук, профессор
Заведующий кафедрой технологии
переработки пластмасс
ФГБОУ ВПО «Уральский
государственный лесотехнический
университет»

Мозырева Елена Анатольевна
кандидат технических наук, доцент
Начальник отдела
ООО «Инженерный центр
«Альфа-промэк»

Ведущая организация: Открытое акционерное общество
«Уралхимпласт», г. Нижний Тагил

Защита состоится 15 марта 2012 г. в 10-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.281.02 при ФГБОУ ВПО
«Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу:
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, ауд. 401

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО
«Уральский государственный лесотехнический университет»

Автореферат разослан 13.02.2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Куцубина Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Обеспечение потребностей населения нашей страны и нужд развивающейся экономики в прогрессивных материалах и изделиях из них в настоящее время возможно в результате разработки высокоэффективных способов модифицирования (улучшения) эксплуатационных свойств крупнотоннажных полимеров. Это особенно актуально для ацетатов целлюлозы (АЦ).

Вместе с тем обобщенные данные испытаний показали, что обычные, т.е. нестабилизированные АЦ волокна по атмосферостойкости значительно уступают многим типам химических волокон. Также они недостаточно термостабильны.

Для улучшения потребительских свойств АЦ материалов, расширения областей применения повышения конкурентоспособности с другими типами полимеров целесообразно осуществить направленное изменение их состава введением в формовочные растворы АЦ малых количеств веществ, способных проявлять совмещенные функции. Поэтому научный и практический интерес представляет установление кинетических и концентрационных закономерностей модифицирования их эксплуатационных свойств природными продуктами животного и растительного происхождения, 3,5-карбонильным производным 2,6-диметил-1,4-дигидропиридина и соединениями 5-нитрофуранового ряда, проявляющими биологическую активность. В результате полученные волокна (пленки) приобретают улучшенные показатели и одновременно будут оказывать собственное антибактериальное и (или) антифунгальное действие.

Цель и задачи исследования.

В настоящей работе ставилась следующая цель:

провести цикл комплексных исследований, направленных на установление закономерностей модифицирования свойств материалов из ацетатов целлюлозы.

В соответствии с этим в задачи исследования входили:

математическое описание экспериментальных кинетических и концентрационных кривых, расчет параметров фото- и термостарения модифицированных АЦ (МАЦ) волокон в условиях естественной инсоляции, искусственного облучения в различных аппаратах и теплового (изотермического и неизотермического) воздействия, по которым можно оценить защитное действие на них испытанных веществ;

разработка отдельных двухфакторных математических моделей фото- и термоокислительного старения МАЦ волокон в зависимости от продолжительности воздействующих факторов и концентрации биологически активных соединений (БАС) в полимерной матрице;

установление однофакторных зависимостей (математических моделей) основных физико-механических свойств МАЦ волокон от концентрации введенных в их состав различных БАС.

Научная новизна. Впервые фото- и термостарение материалов из АЦ проведено на промышленных образцах модифицированных диацетатцеллюлозных (ДАЦ) и ТАЦ волокон.

Впервые получены уравнения кинетических кривых и рассчитаны параметры фото- и термоокислительных превращений, протекающих в МАЦ волокнах при атмосферном старении, искусственном облучении в различных средах, изотермическом и неізотермическом нагревании, которые свидетельствуют о хорошо выраженном ингибирующем действии использованных веществ.

Впервые разработаны отдельные двухфакторные математические модели фото- и термоокислительного старения МАЦ волокон в зависимости от условий проведения испытаний.

Предложены составы полимерных композиций (концентрированных растворов) на основе ТАЦ, содержащие этанольные экстракты почек тополя (ЭЭПТ) и β -(5-нитро-2-фурил)акролеин (НФА), которые были защищены патентами РФ на изобретения №№ 2326995, 2350702 и 2398060) и в последующем переработаны в волокна с улучшенными потребительскими и эксплуатационными свойствами.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением стандартизованных методик контроля качества исходных АЦ, модифицированных растворов и технологических регламентов их переработки в волокна, а также адекватных физико-химических методов исследования (разные варианты фото- и термостарения). Работа выполнена на современном оборудовании и приборах по аттестованным методикам.

Практическая значимость работы.

Составы для получения МТАЦ волокон, одновременно обладающих повышенной устойчивостью к фото- и термостарению, высокой сопротивляемостью знакопеременным деформациям, которые защищены патентами РФ на изобретения №№ 2326995 и 2350702.

Результаты исследований использованы для разработки и проверки в опытно-промышленных условиях процессов придания волокнам повышенной фото- и термостабильности переработкой (по сухому способу) растворов АЦ с природными и синтетическими БАС.

Разработан способ колорирования ТАЦ волокон, модифицированных НФА, путем введения в их состав жирорастворимых красителей, что придает волокнам ровные, глубокие и прочные к физико-химическим воздействиям окраски с одновременным повышением их антимикробной активности.

На защиту выносятся:

1. Метод модификации свойств АЦ волокон и пленок введением в их состав биологически активных соединений.

2. Математические модели фото- и термостарения модифицированных волокон (пленок), полученные по экспериментальным результатам.

3. Установленные кинетические и концентрационные эффекты, характеризующие стабилизирующее действие БАС на модифицированные ацетатцеллюлозные волокна.

Личное участие автора. Автор непосредственно участвовал в постановке задач, решаемых в диссертации, самостоятельно проводил большинство экспериментов, обработку и анализ полученных результатов, принимал участие в подготовке докладов и публикаций, оформлении заявочных материалов на получение патентов, в разработке новых композиций и способа колорирования МТАЦ волокон.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2005), Российском национальном конгрессе «Человек и лекарства. Урал-2007» (Тюмень, 2007), Всероссийской научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2007), Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии – нефтегазовому региону» (Тюмень, 2008), Всероссийской научно-практической конференции «Профессиональная подготовка специалистов в сфере сервиса» (Тюмень, 2009), II Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2010). Работа выполнялась в рамках программы бюджетного финансирования ГОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет» (2004 – 2011 гг.)

Публикации. Материалы диссертации представлены в 12 печатных работах, в том числе в 6 статьях, из которых 5 опубликованы в журнале, рекомендованном ВАК РФ. Получено 3 патента Российской Федерации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, приложений и списка цитируемой литературы из 168 наименований. Общий объем работы – 125 страниц, включая 62 таблицы и 20 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи.

В первой главе проведен анализ литературных данных, посвященных модификации материалов из ацетатов целлюлозы.

Во второй главе описаны методики исследования свойств материалов из ацетатов целлюлозы, модифицированных различными биологически активными соединениями. Моделями полимерных материалов служили модифицированные волокна (пленки) из АЦ, которые, в свою очередь, получены путем химической переработки древесной сульфитной целлюлозы.

В качестве БАС использовали:

- этанольные экстракты природных биологически активных веществ - почек тополя (ЭЭПТ) и прополиса (ЭЭП);

- 2,6 –диметил-3,5-ди(карбоксиэтил)-1,4-дигидропиридин (Дилудин);
- производные 5-нитрофуранового ряда:
 β -(5-нитро-2-фурил)акролеин (НФА),
 N-(5'-нитро-2'-фурфурилен)-3-амино-2-оксазолон (Фуразолон),
 N-[β -(5'-нитро-2'-фурил)акрилен]-1-аминогидантоин (Фурагин).

Для физико-химических исследований МАЦ волокон (пленок) использовали аппараты искусственного облучения - ксенотест WZ, ДИТ (источник света - лампа ПРК-2), аппаратуру конструкции ИНЭОС РАН, термокамеру с воздушной циркуляцией типа STE 39/1 (Чехия), дериватограф системы Паулик-Паулик-Эрдей, УФ-спектрофотометр «Спектромом-203» (Венгрия), установку УРС-70, хроматограф «Цвет 100» (Модель 126).

Глава 3. Модификация триацетата целлюлозы этанольными экстрактами почек тополя (ЭЭПТ) и прополиса (ЭЭП)

Ингибирующее действие ЭЭПТ на МТАЦ волокна оценивали по результатам изотермического и неизотермического нагревания, а также физико-механических испытаний. Сопоставление гравиметрических и механических характеристик волокон, подвергнутых изотермическому старению, указывает на то, что они обладают повышенной сопротивляемостью термоокислительному воздействию.

Скорость термоокислительного старения волокон при 210 °С изменяется по экспоненциальному закону, а начальная скорость процесса в зависимости от концентрации введенного ЭЭПТ (0,8 – 3,2 % от массы ТАЦ) уменьшается в 2,5 – 2,7 раза. При исследовании термоокислительной устойчивости МТАЦ волокон дериватографическим методом выявлено (табл. 3.1), что присутствие в их составе 3,2 % ЭЭПТ вызывает незначительное снижение (на 3 °С) температуры первого экзотермического пика на кривой ДТА, обусловленного протеканием процесса кристаллизации ТАЦ.

Таблица 3.1

Температурные характеристики МТАЦ волокон, вычисленные по результатам дериватографического анализа в воздушной среде (скорость нагрева 2,5 град/мин, масса образцов - 130 мг)

Содержание ЭЭПТ в волокнах, (% от массы ТАЦ)	Температура, К					
	5 %-ной потери массы волокон		10 %-ной потери массы волокон		максимальной скорости потери массы волокон	
3,2 % ЭЭПТ	541		584		623	
Без добавки	538		565		595	
	Экзотермические пики				Эндотермический пик	
	1		2		1	
	t, К	Δm, %	t, К	Δm, %	t, К	Δm, %
3,2 % ЭЭПТ	473	3,0	600	14,6	583	10,0
Без добавки	476	2,8	571	13,3	578	19,6

Что же касается второго экзотермического эффекта, вероятно, связанного с рекристаллизацией ТАЦ, то в модифицированных волокнах

он проявляется при температуре на 29° большей, чем в обычных образцах. При этом на ТГ-кривой фиксируется небольшое увеличение потери массы волокон (14,6 % при 600 К против 13,3 % при 571 К - у обычных волокон). Эндотермический пик, отражающий плавление волокон, у МТАЦ образцов также смещается в высокотемпературную область.

Из анализа температурных характеристик волокон можно заключить, что введение ЭЭПТ в состав ТАЦ волокон существенно повышает их термостабильность.

Исследования также проводили с ТАЦ волокнами, модифицированными ЭЭП. Концентрационные зависимости светозащитного действия ЭЭП, которые представлены брутто-уравнениями мультипликативного (степенного и линейного) вида (табл. 3.2), позволяют рассчитать механические свойства облученных волокон в зависимости от содержания введенного биопрепарата.

Таблица 3.2

Влияние ЭЭП на деформационно-прочностные свойства МТАЦ волокон, облученных лампой ПРК-2 в течение $\tau = 6$ часов

Механические свойства МТАЦ волокон	Зависимости свойств волокон вида $E_p=f(c)$ и $P_p=f(c)$, где $c_{\text{ээп}}=0-2,6$ % (от массы ТАЦ)	R^2	ε , %
Разрывная прочность P_p , % (от начальной)	$P_p=20,95*1,924^c-17,0628c$	0,9967	2,49
Относительное удлинение при разрыве E_p , % (от начального)	$E_p=6,9899*2,3576^c-12,2995c$	0,9999	0,18

Результаты изотермического старения волокон свидетельствуют о том, что МТАЦ волокна обладают повышенной сопротивляемостью термоокислительному разрушению. Количественно защитное действие ЭЭП хорошо описывается логистическими уравнениями (табл. 3.3) и определяется его содержанием в волокнах и температурно-временными условиями теплового воздействия.

Таблица 3.3

Кинетика изотермического старения МТАЦ волокон при 210 °С (воздушная среда)

$C_{\text{ээп}}$ в волокнах, % (от массы ТАЦ)	Зависимость деструкции волокон вида $\Delta m=f(\tau)$, где $\tau = 0 - 12$ ч	R^2	ε , %
0	$\Delta m = \frac{1}{0,0272 + 3,3296 * (-0,4596 \tau)}$	0,9999	0,00002
1,8	$\Delta m = \frac{1}{0,0273 + 5,2741 * (-0,4229 \tau)}$	0,9999	0,00060
2,6	$\Delta m = \frac{1}{0,0584 + 2,5573 * (-0,6284 \tau)}$	0,9995	0,00035

Из анализа разработанных зависимостей механических свойств МТАЦ волокон следует, что с увеличением концентрации ЭЭП:

- разрывная прочность волокон в кондиционном и мокром состояниях, в петле и узле, относительное удлинение в петле и узле, а также устойчивость к двойным изгибам возрастают;
- коэффициент трения волокон по металлу уменьшается;
- хрупкость волокон снижается после введения в их состав 1,9 % ЭЭП.

Глава 4. Модификация триацетата целлюлозы дилудином

Влияние дилудина на механические свойства МТАЦ волокон, подвергнутых 6-часовому УФ-облучению лампой ПРК-2, описывается сложной мультипликативной функцией синуса и экспоненты. Из рис. 4.1 видно, что его эффективная концентрация в волокнах составляет 1,15 % (от массы ТАЦ).

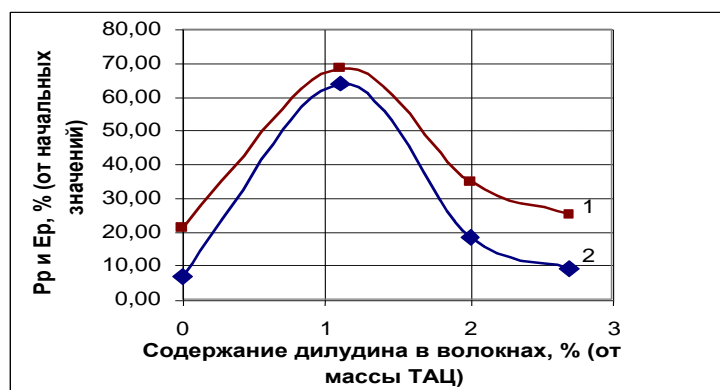


Рис. 4.1. Влияние дилудина на деформационно-прочностные свойства МТАЦ волокон, подвергнутых 6-часовому облучению: 1 – Рр волокон; 2 – Ер волокон.

О термозащитном действии дилудина на волокна судили по данным гравиметрического (в изотермических условиях), газохроматографического и дериватографического анализов. Кинетику термоокислительного старения МТАЦ волокон характеризовали зависимостью степени превращения (потери массы) α от продолжительности τ изотермического нагрева.

Для оценки константы скорости деструкции $K_{\text{дестр}}$ волокон применили уравнение химической кинетики Авраами-Колмогорова-Ерофеева вида $\alpha=1-\exp(-k\tau^n)$ в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]=f(\lg\tau)$, где k - постоянная, определяющая $K_{\text{дестр}}$, n – коэффициент, зависящий от температуры, чистоты полимера и его предыстории. Вычисленные низкие значения параметра n ($n<1$) для МТАЦ волокон - следствие того, что в принятых условиях их изотермического старения имеет место диффузионно-контролируемый перенос продуктов разложения в окружающую среду. $K_{\text{дестр}}$ термостарения волокон при 210 и 220 °С рассчитывали из значений k , используя соотношение $K=nk^{1/n}$, предложенное Г.В. Саковичем (табл. 4.1 и 4.2).

Таблица 4.1

Кинетические параметры изотермического старения
МТАЦ волокон при 210 °С.

Содержание дилудина в волокнах, % (от массы ТАЦ)	Зависимости термодеструкции волокон в координатах $y \sim \lg[-\lg(1-\alpha)]$, $x \sim \lg t$, где $t=0-12$ ч	R^2	ε , %	n	K , ч ⁻¹	$\frac{K^0_{дестр}}{K^C_{дестр}}$
0	$y=1,1262x-1,9505$	0,9997	0,51	1,1262	$43,8 \cdot 10^{-3}$	1
1,05	$y=1,1656x-2,4924$	0,9990	0,53	1,1656	$17,3 \cdot 10^{-3}$	2,53
1,1	$y=1,0824x-2,4213$	0,9999	0,13	1,0824	$13,6 \cdot 10^{-3}$	3,22
2,0	$y=0,9144x-2,2399$	0,9986	0,55	0,9144	$8,1 \cdot 10^{-3}$	5,41
2,7	$y=1,0089x-2,2211$	0,9997	0,30	1,0089	$14,5 \cdot 10^{-3}$	3,02

Таблица 4.2

Кинетические параметры изотермического старения
МТАЦ волокон при 220 °С

Содержание дилудина в волокнах, % (от массы ТАЦ)	Зависимости термодеструкции волокон в координатах $y \sim \lg[-\lg(1-\alpha)]$, $x \sim \lg t$, где $t=0-12$ ч	R^2	ε , %	n	K , ч ⁻¹	$\frac{K^0_{дестр}}{K^C_{дестр}}$
0	$y=1,0101x-1,6546$	0,9987	0,72	1,0101	$53 \cdot 10^{-3}$	1
1,1	$y=0,9167x-2,086$	0,9989	0,41	0,9167	$12 \cdot 10^{-3}$	4,42
2,0	$y=0,8616x-1,9228$	0,9976	0,65	0,8616	$13 \cdot 10^{-3}$	4,08
2,7	$y=0,8755x-1,8976$	0,9978	0,64	0,9978	$15 \cdot 10^{-3}$	3,53

Обработка экспериментальных данных показывает, что зависимости $\Delta m = f(C)$ подчиняются гиперболическому закону (табл. 4.3). Это позволило рассчитать эффективную концентрацию дилудина, которая обеспечивает МТАЦ волокнам в условиях эксперимента минимальную потерю массы.

Таблица 4.3

Влияние концентрации дилудина и температурно-временных условий на изотермическое старение МТАЦ волокон (воздушная среда)

Условия нагрева волокон		Зависимости деструкции волокон вида $\Delta m = f(C)$, где Δm - потеря массы, % (от начальной), $C_{длн}=0-2,7$ % (от массы ТАЦ)	R^2	ε , %	Эффективная концентрация дилудина в волокнах, % (от массы ТАЦ)	Минимальная потеря массы волокон Δm_{min} , %
t , °С	τ , ч					
210	0-12	$\Delta m = \frac{4,2}{(C+0,24)} + 2,54C$	0,998	5,92	1,05	2,0
		$\Delta m = \frac{10,77}{(C+0,296)} + 4,55C$	0,991	12,65	1,24	3,5
220	0-6	$\Delta m = \frac{3,31}{(C+0,18)} + 3,26C$	0,986	5,98	0,83	3,5
		$\Delta m = \frac{6,41}{(C+0,23)} + 4,25C$	0,995	9,46	1,0	2,9

Количественный расчет газовых компонентов, выделившихся в условиях газохроматографического анализа (среда-азот, динамический

режим, $T=573-773$ К) позволил установить, что образовавшиеся смеси практически полностью состоят из оксидов углерода, а их масса при разложении МТАЦ волокон в 2-5 раз меньше, чем у обычных волокон.

Сравнение данных неизотермического старения волокон показывает (табл. 4.4), что присутствие в их составе дилудина вызывает существенное повышение термостабильности МТАЦ волокон, которое подтверждается более высокими значениями температур, соответствующих 10 %-ной потере массы и максимальной скорости потери массы. Особенно отчетливо это проявляется у волокон, содержащих 2,7 % дилудина.

Таблица 4.4

Температурные характеристики МТАЦ волокон,
вычисленные по результатам дериватографического анализа
в воздушной среде (скорость нагрева 2,5 град/мин, масса образца – 130 мг)

Содержание дилудина в волокнах, % (от массы ТАЦ)	Температура, К			Экзотермические пики				Эндотерми- ческий пик	
	5 %-ной потери массы волокон	10 %-ной потери массы волокон	максим. скорости потери массы волокон	1		2			
				Т, К	Δm , %	Т, К	Δm , %	Т, К	Δm , %
Без дилудина	538	565	595	476	2,8	571	13, 3	578	19,6
1,1	531	591	637	478	3,6	580	8,0	591	10,0
2,0	525	590	635	475	3,5	575	7,7	590	10,0
2,7	528	593	636	470	2,6	574	6,7	589	8,7

Из анализа температурных характеристик МТАЦ волокон (табл. 4.4) следует, что после введения дилудина, за исключением 1,1 %, наблюдается незначительное снижение температуры первого экзотермического пика на кривой ДТА. Второй экзотермический эффект во всех случаях у МТАЦ волокон фиксируется при более высокой температуре по сравнению с обычными волокнами.

Одновременно на ТГА-кривой регистрируется значительно меньшая потеря массы волокон. Эндопик у МТАЦ волокон также смещается в высокотемпературную область.

Расчеты эффективной энергии активации и порядка реакции основной стадии деструкции были выполнены по специальной программе (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Кинетические параметры термоокислительной деструкции
МТАЦ волокон

Содержание дилудина в волокнах, % (от массы ТАЦ)	Температурный интервал деструкции волокон, К	Эффективная энергия активации E_a деструкции волокон, кДж/моль	Порядок реакции n
Без дилудина	513-676	62,42	1,2
1,1	581-745	64,53	1,03
2,0	548-713	88,60	1,49
2,7	570-711	100,55	1,68

Проведенный формально-кинетический анализ представленных результатов подтверждает, что при температуре выше 513 К в МТАЦ волокнах протекают сложные процессы (порядок реакции больше 1) с преобладанием разрушения полимерной цепи. Кроме того, E_a деструкции этих значительно выше, чем обычных образцов.

Таким образом, на основании выполненного комплекса экспериментов полагаем, что дилудин, введенный в состав ТАЦ волокон, по-видимому, способен тормозить протекание в них термоокислительных превращений в основном по свободно-радикальному и антиоксидантному механизмам.

Глава 5. Модификация ацетатов целлюлозы нитрофурановыми соединениями

Для испытаний выбрали МДАЦ ($\gamma=237,8$) и МТАЦ ($\gamma=291,8$) волокна. В начале исследований волокна инсолировали в естественных условиях на деревянном стенде, обращенном на юг и расположенном под углом 45° к горизонту. Из анализа эмпирических данных следует, что производные 5-нитрофуранового ряда ингибируют фотохимические реакции, происходящие в полимерных матрицах (рис. 5.1).

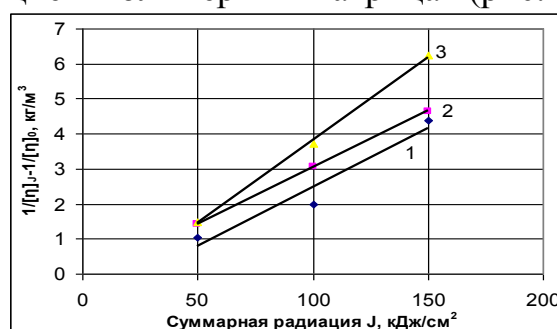


Рис. 5.1. Кинетика атмосферного старения ДАЦ волокон, содержащих:
1 – 5 % НФА; 2 – 2 % фуразолидона; 3 – обычные волокна.

Константы скорости светостарения волокон определяли, используя уравнение $1/[\eta]_t - 1/[\eta]_0 = K_{\text{дестр}} \cdot J$, где $[\eta]_0$ – начальное значение характеристической вязкости волокон; $[\eta]_t$ – характеристическая вязкость волокон после инсоляции интегральной дозой радиации J (кДж/см²); $K_{\text{дестр}}$ – эффективный коэффициент старения волокон (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Кинетика атмосферного старения МДАЦ волокон ($J=0-150$ кДж/см²)

С _{БАС} в волокнах, % (от массы ДАЦ)	Зависимости деструкции волокон вида $y=f(x)$, где $y \sim 1/[\eta]_t - 1/[\eta]_0$; $x \sim J$	R^2	ε , %	Константа скорости деструкции волокон $K_{\text{дестр}}$, (м³/кг)/(кДж/см²)	$\frac{K_{\text{дестр}}^0}{K_{\text{дестр}}^C}$
Без БАС	$y=0,0475x-0,9391$	0,9987	2,28	$4,75 \cdot 10^{-2}$	1,00
5 % НФА	$y=0,0335x-0,8802$	0,9430	13,81	$3,35 \cdot 10^{-2}$	1,42
2 % фуразолидона	$y=0,0322x-0,1826$	0,9998	0,74	$3,22 \cdot 10^{-2}$	1,48

На основании сопоставления кинетических параметров естественного старения волокон установлено, что введение 5 % НФА и 2 % фуразолидона повышает их атмосфероустойчивость. Действительно, $K_{\text{дестр}}$ в 1,4 – 1,5 раза

меньше аналогичных кинетических параметров деструкции обычных образцов. МАЦ волокна были подвергнуты искусственному старению в приборах Ксенотест WZ (рис. 5.2) и ДИТ (рис. 5.3), в аппаратуре конструкции ИНЭОС РАН (рис. 5.4), а также под действием излучения лампы ПРК-2 (рис. 5.5). Математическая аппроксимация результатов испытаний МДАЦ волокон, содержащих 2 % фуразолидона и 5 % НФА, при облучении в приборе Ксенотест WZ ($\tau_{\text{обл}}=0-720$ ч) и ДИТ ($\tau_{\text{обл}}=0-16$ ч) свидетельствует о том, что они превосходят обычные образцы по разрывной прочности в 1,6 – 3,1 раза, а по относительному удлинению – в 1,1 – 1,7 раза. В то же время $K_{\text{дестр}}$ МТАЦ волокон, содержащих по 5 % фуразолидона и НФА, уменьшаются соответственно в 1,5 – 2,7 раза и 1,5 – 2,9 раза. Рассчитанные константы скорости фотодеструкции УФ-облученных МТАЦ волокон, имеющих в своем составе 2 – 5 % НФА, уменьшаются в 2,5 – 3 раза, а их степени полимеризации в 1,6 – 1,9 раза выше обычных образцов.

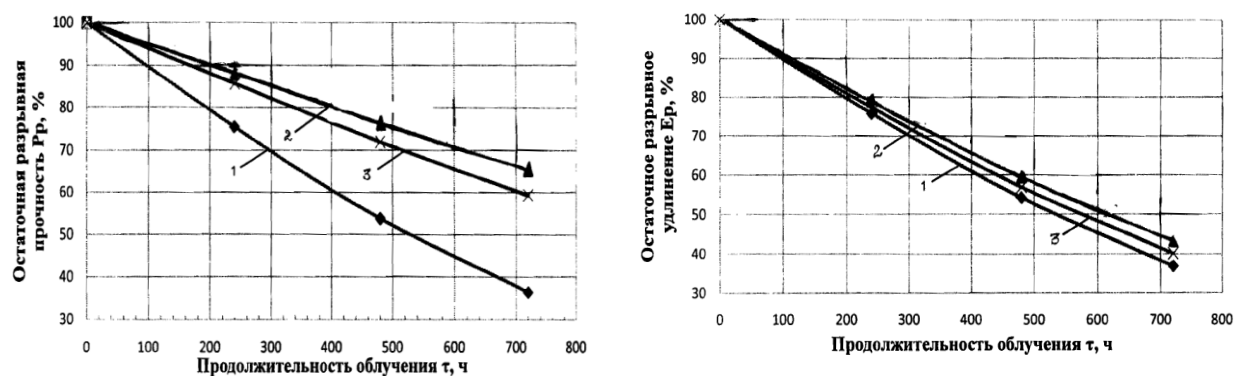


Рис. 5.2. Кинетические кривые изменения P_r (а) и E_p (б) МДАЦ волокон при облучении в приборе Ксенотест WZ: 1 – обычные волокна; 2 – волокна, содержащие 5 % НФА; 3 – волокна, содержащие 2 % фуразолидона.

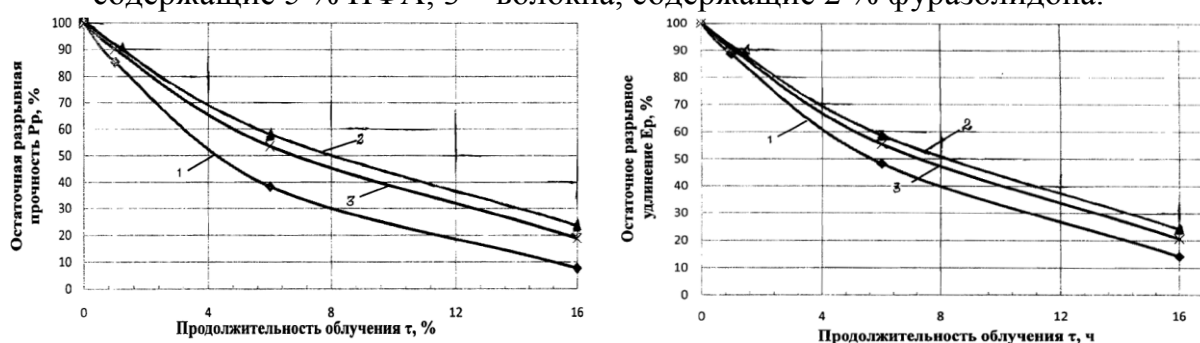


Рис. 5.3. Кинетические кривые изменения P_r (а) и E_p (б) МДАЦ волокон при облучении в приборе ДИТ: 1 – обычные волокна; 2 – волокна, содержащие 5 % НФА; 3 – волокна, содержащие 2 % фуразолидона.

При облучении в аппаратуре конструкции ИНЭОС $K_{\text{дестр}}$ МДАЦ волокон снижается в вакууме в 3,5 – 8,5 раза, а в воздушной среде – в 3,1 – 5,7 раза (рис. 5.4, табл. 5.3).

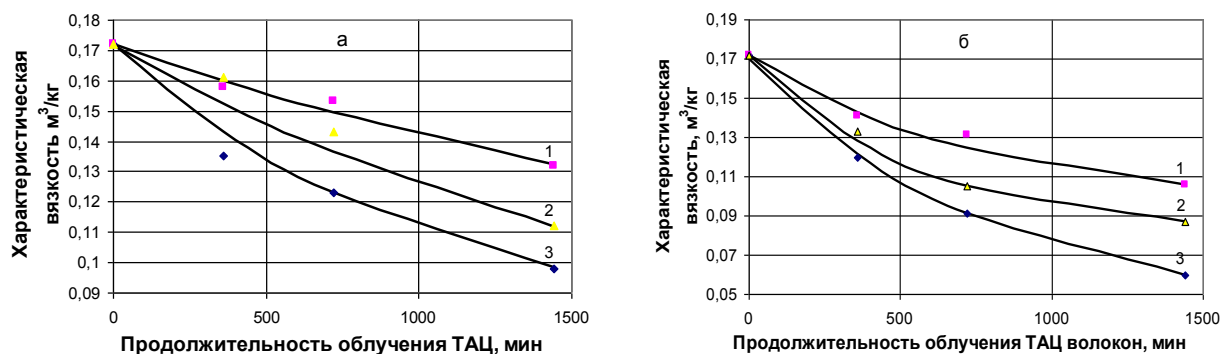


Рис. 5.4. Кинетические кривые фотостарения МТАЦ волокон в аппаратуре конструкции ИНЭОС РАН в вакууме (а) и воздушной атмосфере (б):

1, 2 - волокна, содержащие по 5 % НФА и фуразолидона соответственно;
3 - обычные волокна.

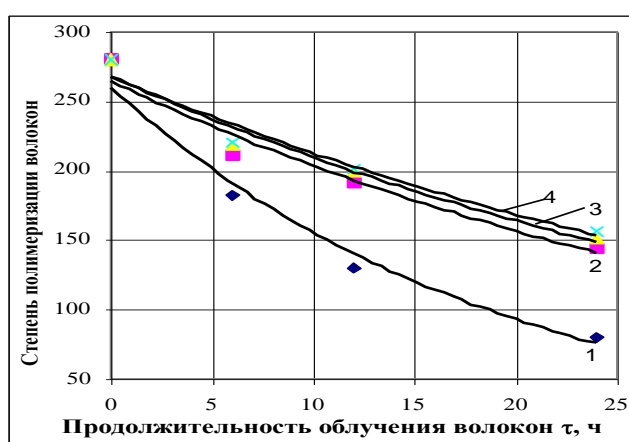


Рис. 5.5. Кинетические кривые фотоокислительного старения МТАЦ волокон под действием излучения лампы ПРК-2 (линии проведены по расчетным уравнениям):

1- обычные волокна;
2 - волокна, содержащие 2; 3,5 и 5% НФА (от массы ТАЦ) соответственно

При старении МАЦ волокон в вакууме НФА и фуразолидон, по нашему мнению, повышают их фотостабильность вследствие поглощения УФ лучей в области 260 – 396 нм, а также торможения радикально-цепных процессов, протекающих в полимерной матрице, которые инициированы поглощенными квантами света. В условиях искусственного облучения волокон в воздушной среде механизм их светозащиты обусловлен антиоксидантным действием каждого из этих соединений или продуктов их фотоокислительного распада.

ТАЦ волокна, модифицированные фуразолидоном, также проявляют повышенную устойчивость в условиях изотермического старения (210, 220 и 230°C, воздушная среда) по сравнению с обычными волокнами. Особенно наблюдаемый эффект становится значительным при 220° и 230°C у волокон, содержащих 3,5 % фуразолидона.

Обработка результатов термогравиметрических исследований МАЦ волокон с введенным фурагином показывает, что он оказывает на испытываемые волокна термозащитное действие (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Кинетические параметры изотермического старения
фурагинсодержащих ДАЦ волокон при 200 °С (воздушная среда)

Содержание фурагина в волокнах, % (от массы ДАЦ)	Зависимости деструкции волокон вида $y = f(x)$, где $y \sim \lg[-\lg(1-\alpha)]$; $x \sim \lg(\tau)$; $\tau=0-12$ ч	R^2	ε , %	n	Константа скорости деструкции волокон $K_{\text{дестр}}$, ч ⁻¹	$\frac{K_{\text{дестр}}^0}{K_{\text{дестр}}^C}$
Без фурагина	$y=1,057x-2,116$	0,976	4,11	1,057	$23,2 \cdot 10^{-3}$	1,00
1,0	$y=1,024x-2,150$	0,975	3,93	1,024	$18,4 \cdot 10^{-3}$	1,26
2,0	$y=0,565x-1,891$	0,986	1,43	0,565	$1,1 \cdot 10^{-3}$	21,10
2,2	$y=0,568x-1,845$	0,986	1,47	0,568	$1,4 \cdot 10^{-3}$	16,57

Влияние фурагина на снижение массы МДАЦ волокон в температурном интервале 180 - 210 °С аппроксимируется квадратической параболой, в то время, как применительно к фурагинсодержащим ТАЦ волокнам (200 – 220 °С) – логистическими уравнениями (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Влияние концентрации фурагина на изотермическое
старения МАЦ волокон (воздушная среда)

Условия нагрева волокон		Зависимости деструкции волокон вида $\Delta m = f(C)$, где Δm – потеря массы волокон, % (от начальной)	R^2	ε , %	$C_{\text{Эфф}}$, % (от массы ДАЦ)	Δm_{min} , %
t , °C	τ , ч					
МДАЦ-волокна, $C_{\text{фурагина}} = 0-2,2$ % (от массы ДАЦ)						
180	6	$\Delta m = 0,424 \cdot c^2 - 1,382 \cdot c + 4,904$	0,946	2,24	1,63	3,78
190	6	$\Delta m = 1,648 \cdot c^2 - 4,763 \cdot c + 8,133$	0,941	4,99	1,45	4,69
200	6	$\Delta m = 1,631 \cdot c^2 - 5,673 \cdot c + 11,830$	0,989	2,33	1,74	6,90
210	6	$\Delta m = -0,441 \cdot c^2 - 2,183 \cdot c + 16,280$	0,998	0,93	-	-
МТАЦ-волокна, $C_{\text{фурагина}} = 0-3,5$ % (от массы ТАЦ)						
200	12	$\Delta m = 100 - \frac{1}{(1/97,7145) + 0,0004 \cdot 0,7705^c}$	0,9552	0,27	-	-
210	6	$\Delta m = 100 - \frac{1}{(1/99,5900) + 0,0007 \cdot 0,8200^c}$	0,9847	0,13	-	-
220	6	$\Delta m = 100 - \frac{1}{(1/93,9646) + 0,0011 \cdot 0,4592^c}$	0,9882	0,40	-	-

У МДАЦ волокон, содержащих 1 % фуразолидона, наблюдается увеличение разрывной прочности в кондиционном состоянии, а введение до 5 % фуразолидона приводит к ее повышению в кондиционном и мокром состояниях. В этом случае прочность в петле, удлинение в петле и узле остаются практически неизменными. После введения до 2 % фуразолидона отмечается повышенная устойчивость МДАЦ волокон к растяжениям.

В целом хорошие показатели большинства физико-механических свойств АЦ волокон, модифицированных соединениями 5-нитрофуранового ряда, обеспечили возможность переработки их в различные трикотажные изделия без затруднений по принятым в производственных условиях технологическим регламентам.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально доказано, что волокна из ацетатов целлюлозы, содержащие 0,5 – 5 % биологически активных соединений, обладают повышенной атмосферо-, фото- и термоокислительной устойчивостью.

2. Разработаны однофакторные кинетические и концентрационные зависимости и рассчитаны параметры атмосферного и искусственного старения модифицированных АЦ волокон. Показано, что их константы скорости фотостарения снижаются в 1,4 – 8,5 раз по сравнению с обычными образцами.

3. Применение уравнения химической кинетики Авраами-Колмогорова-Ерофеева позволило описать кинетику изотермического старения МАЦ волокон в зависимости от происхождения, количества введенных биоактивных соединений и условий испытаний. Установлено, что константы скорости термоокислительной деструкции МАЦ волокон снижаются в 1,8 – 21 раз.

4. Из анализа обобщенных экспериментальных и расчетных данных следует, что защитное действие, оказываемое на МАЦ волокна введенными в их состав биологически активными соединениями, усиливается в направлении при:

- атмосферном старении МДАЦ волокон – фуразолидон (2%) → НФА (5%),
- атмосферном старении МТАЦ волокон – фуразолидон (5%) → НФА (5%);
- искусственном старении МДАЦ волокон – фуразолидон (2%) → НФА (5%),
- искусственном старении МТАЦ волокон–фуразолидон (5%)→НФА (5%)→ЭЭП (2,6%)→дилудин (1,15%);
- в условиях изотермического старения МДАЦ волокон–фуразолидон (3,5%)→фурагин (2%),
- в условиях изотермического старения МТАЦ волокон – фуразолидон (3,5%)→фурагин (1,7%)→ЭЭПТ (2,4%)→ЭЭП (2,6%)→дилудин (1,1%);
- в условиях неизотермического старения МТАЦ волокон–ЭЭПТ (3,2%)→дилудин (2,7%).

5. В форме поискового эксперимента разработан способ колорирования жирорастворимыми красителями ТАЦ волокон, модифицированных НФА, который защищен патентом РФ на изобретение № 2398060.

6. Ожидаемый годовой экономический эффект от улучшения эксплуатационных свойств модифицированных материалов из ацетатов целлюлозы составляет 44716 руб/т волокна.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. *Полищук Б.О.* Кинетика фотодеструкции биополимерных материалов (нитей) / Б.О. Полищук, Н.П. Шевелева, Т.В. Мезина // Известия вузов. Нефть и газ. - 2007. - № 5. – С. 105-110.

2. *Полищук Б.О.* Некоторые закономерности ингибирования термоокисления триацетата целлюлозы экстрактом растительного происхождения / Б.О. Полищук, Т.В. Мезина // Известия вузов. Нефть и газ. - 2010. - № 1. – С. 87-92.

3. *Полищук Б.О.* Моделирование влияния фурагина на кинетику термоокислительных превращений диацетата целлюлозы / Б.О. Полищук, Т.В. Мезина // Известия вузов. Нефть и газ. -2010. - № 2. – С. 103-107.

4. *Полищук Б.О.* Закономерности атмосферного старения модифицированного триацетата целлюлозы / Б.О. Полищук, Т.В. Мезина // Известия вузов. Нефть и газ. – 2011. - № 3. – С. 93-96.

5. *Полищук Б.О.* Закономерности действия УФ-излучения на модифицированный триацетат целлюлозы / Б.О. Полищук, Н.П. Шевелева, Т.В. Мезина // Известия вузов. Нефть и газ. – 2011. - № 4. – С. 85-90.

патенты Российской Федерации

6. С1 2326995 RU D01F 2/28, C08L 1/12. Модифицированная прядильная триацетатцеллюлозная композиция / Полищук Б.О., Мезина Т.В. (Тюменский государственный нефтегазовый университет). - № 2007111294/04; Заявл. 27.03.2007; - Оpubл. 20.06.2008. Бюл. № 17.

7. С1 2350702 RU D01F 2/28, D01F 1/10, C08L 1/12. Многокомпонентный состав для переработки в триацетатцеллюлозные волокна / Полищук Б.О., Мезина Т.В. (Тюменский государственный нефтегазовый университет). № 2007131312/04 Заявл. 16.08.2007; Оpubл. 27.03.2009, Бюл. № 9.

8. С1 2398060 RU D01P 3/46, D06P 3/48, D06M 13/13. Способ получения окрашенных триацетатцеллюлозных волокон / Полищук Б.О., Мезина Т.В. (Тюменский государственный нефтегазовый университет). - № 2009106281/04; Заявл. 24.02.2009; Оpubл. 27.08.10. Бюл. № 24.

публикации в других изданиях

9. *Полищук Б.О.* Модифицирование свойств триацетатов целлюлозы добавками гетероциклического соединения / Б.О. Полищук, Т.В. Мезина // Материалы Международной науч.-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири». - Тюмень: Издательство «Феникс». - 2005. – Т. 1. – С. 190-191.

10. *Полищук Б.О.* Волокнистые материалы с био- и антиоксидантной активностью / Б.О. Полищук, Н.П. Шевелева, Л.Б. Полищук, Т.В. Мезина, С.П. Быкова // Тезисы докладов Российского национального конгресса «Человек и лекарство. УРАЛ – 2007». – Тюмень: Изд-во ООО «Сити-пресс». - 2007. – С. 89.

11. *Полищук Б.О.* Перспективы применения антимикробных волокнистых материалов в текстильной и легкой промышленности Тюменской области/ Б.О. Полищук, Н.П. Шевелева, С.П. Быкова, Т.В. Мезина, Н.В. Зонова, Л.Б. Полищук// Сборник материалов Всероссийской науч.-практ. конф. «Профессиональная подготовка специалистов в сфере сервиса». – Тюмень: Изд-во института сервиса и управления ТюмГНГУ. – 2009. – С. 87-90.

12. *Мезина Т.В.* Математическое моделирование протекторного действия прополиса на триацетат целлюлозы / Т.В. Мезина, Б.О. Полищук// Сб. тр. II Международной науч. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники». – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело». - 2010. – Т. II. – С. 194-195.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах с подписью, заверенной гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Ученому секретарю диссертационного совета Куцубиной Н.В.

Факс: (343) 254-62-25. Е-mail: bsovet@usfeu.ru

Подписано в печать 13.02.2012 г. Объем 1,0 п.л. Тираж 100. Заказ № 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Уральский государственный лесотехнический университет.

Отдел оперативной полиграфии.